



[Title of the Invention] Chemical sensor, and production method for chemical sensor

**[Summary]**

**[Problem]** To provide a novel chemical sensor having a small size, a light weight and a high sensitivity.

**[Means for resolution]** A polymer-silica composite film is produced by preparing a solution mixture of a block copolymer including 3 blocks of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide, and a tetraethoxy silane, and coating the solution mixture on a quartz oscillator by a spin casting method. Then, a nano porous thin film having nm order pores provided through to the surface is produced by irradiating a vacuum ultraviolet ray to the composite film for photo decomposition and elimination of the organic substances of the above-mentioned composite film so as to obtain a targeted chemical sensor.

**[Claims]**

**[Claim 1]** A chemical sensor characterized in comprising a quartz oscillator and a nano porous thin film on the quartz oscillator.

**[Claim 2]** The chemical sensor according to claim 1, characterized in that the above-mentioned nano porous thin film is produced by producing an organic-inorganic composite film by forming a film on the above-mentioned quartz oscillator with a solution mixture of an amphiphilic organic molecular and an oxide precursor, and irradiating a vacuum ultraviolet ray to the organic-inorganic composite film and decomposing and eliminating only an organic substance from the above-mentioned organic-inorganic composite film.

**[Claim 3]** The chemical sensor according to claim 2, characterized in that the above-mentioned organic-inorganic composite film is provided by surrounding liquid crystal micelles formed by regularly arranging rod like micelles with the hydrophilic

**portion of the above-mentioned amphiphilic organic molecule arranged outside the hydrophobic portion of the above-mentioned amphiphilic organic molecule with the above-mentioned oxide precursor as a matrix.**

**[Claim 4] The chemical sensor according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the above-mentioned amphiphilic organic molecule is a block copolymer of a hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer.**

**[Claim 5] The chemical sensor according to any one of claims 2 to 4, characterized in that the irradiation of the above-mentioned vacuum ultraviolet ray is carried out at a temperature of 100°C or lower.**

**[Claim 6] The chemical sensor according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the above-mentioned nano porous thin film is made of a silica, and the above-mentioned chemical sensor is a humidity sensor.**

**[Claim 7] The chemical sensor according to claim 6, characterized in that the above-mentioned block copolymer is made of an olefin oxide copolymer, and the above-mentioned oxide precursor is made of an alkoxy silane.**

**[Claim 8] The chemical sensor according to any one of claims 1 to 7, characterized in that the pore inner surface of the above-mentioned nano porous thin film is chemically modified.**

**[Claim 9] The chemical sensor according to claim 8, characterized in that the above-mentioned nano porous thin film is made of a silica, and the above-mentioned chemical modification is executed by applying the silane coupling process to the inner surface of the above-mentioned nano porous thin film.**

**[Claim 10] The chemical sensor according to claim 9, characterized in that the above-mentioned pore inner surface of the above-mentioned nano porous thin film made of a silica by the chemical modification is covered with an amino group so as to function as a sensor for a NO<sub>x</sub> gas or a SO<sub>x</sub> gas.**

**[Detailed description of the invention]**

**[0001]**

**[Technical Field]** The present invention relates to a chemical sensor, and more specifically it relates to a chemical sensor to be used preferably as a humidity sensor and a gas sensor.

**[0002]**

**[Prior Art]** The environmental pollution due to the various environmental hormones including a dioxin and the sick house syndromes due to the chemical substance radiation such as a formaldehyde from the building materials are now serious social problems. In order to radically solve the problems, it is necessary to specify the pollution source and take the countermeasure therefor. For that, investigation of the real state such as the environmental pollution generation state is indispensable.

**[0003]** However, the chemical substances to be the subject exert an adverse effect to the living bodies even by a minute amount. In order to investigate the exposure state, a highly sensitive chemical measurement technique of a ppm to ppt level is required. In the present situation, use of a bulky and expensive apparatus and lengthy measurement time including the pre process of the samples are bottlenecks. Therefore, development of a chemical sensor having a small size, a light weight and a high sensitivity would remarkably contribute to the real state investigation of the pollution by enabling the real time measurement of the chemical substances on the spot whereat the environment is polluted actually.

**[0004]** In view of the above-mentioned circumstances, an object of the present invention is to provide a novel chemical sensor having a small size, a light weight and a high sensitivity.

**[0005]**

**[Means for solving the problems]** In order to achieve the above-mentioned object, the present invention relates to a chemical sensor characterized in comprising a quartz oscillator and a nano porous thin film on the quartz oscillator.

[0006] At the time of developing the above-mentioned chemical sensor, the present inventors have paid attention to a quartz oscillator utilized in an electronic circuit of a clock, a computer, a communication appliance, or the like. Since the quartz oscillator has the oscillation frequency reduction according to the adhered mass if a substance is adhered on its surface, it can be used preferably as a means for measuring the mass change of an extremely minute amount of a nano gram level.

[0007] Moreover, since the nano porous thin film has a large number of pores of a nm order provided through to its surface, it has an extremely large specific surface area. Therefore, by providing the above-mentioned nano porous thin film made of a material showing the sensitivity only to a predetermined substance to be detected, the adsorption amount to the above-mentioned substance can be increased so that even in the case the above-mentioned substance is present only by an extremely minute amount, the above-mentioned substance can be detected by a sufficient sensitivity. Therefore, by the present invention, a chemical sensor having a small size, a light weight and a high sensitivity can be provided.

[0008]

[Embodiments of the invention] Hereinafter, the present invention will be explained in detail with reference to the embodiments of the invention. According to the chemical sensor of the present invention, a nano porous thin film should be provided on a quartz oscillator. The nano porous thin film can be produced for example as follows.

[0009] FIG. 1 is a schematic diagram for explaining the production steps of the above-mentioned nano porous thin film. First, as shown in FIG. 1(a), a block copolymer of a hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer, and an oxide precursor are dissolved in for example an acidic solution so as to produce a solution mixture of the block copolymer and the oxide precursor. Then, a film of the solution mixture is formed on the quartz oscillator by a spin casting method, or the like. Instead of the above-mentioned block copolymer, an amphiphilic organic molecule such as a cetyl trimethyl ammonium

salt, and a polyoxy ethylene 20 cetyl ether can be used.

[0010] Then, as shown in FIG. 1(b), rod like micelles having a several nm diameter are formed with the above-mentioned hydrophilic polymers arranged outside the above-mentioned hydrophobic polymers comprising the above-mentioned block copolymer. Furthermore, an organic-inorganic composite film is formed with liquid micelles formed by arranging the same regularly surrounded by the above-mentioned oxide precursor as a matrix.

[0011] Subsequently, a vacuum ultraviolet ray is irradiated to the organic-inorganic composite film. Then, only the organic substance comprising the above-mentioned organic-inorganic composite film is decomposed and eliminated so that a nano porous thin film having pores of a nm order provided through to the surface can be obtained. As the light source for the above-mentioned vacuum ultraviolet ray, for example an excimer lamp, or the like can be used. Then, according to the thickness, the material composition, or the like of the above-mentioned organic-inorganic composition film, the strength is set optionally.

[0012] Although the thickness of the above-mentioned organic-inorganic composition film is not particularly limited, it is formed preferably by a 10 nm to 1,000 nm thickness. Thereby, the pores of a nm order can be formed easily with a high density.

[0013] Moreover, the organic substance in the above-mentioned organic-inorganic composite film can be eliminated by combustion by applying a heat treatment of 300°C or higher in the atmosphere instead of irradiating the vacuum ultraviolet ray to the above-mentioned organic-inorganic composite film. However, by such a high temperature treatment, the quartz oscillator supporting the above-mentioned organic-inorganic composite film may be damaged. Furthermore, due to enlargement of the volume shrinkage of the above-mentioned organic-inorganic composite film, the nano porous thin film finally obtained may be destroyed or peeled off by the thermal stress derived from the above-mentioned volume shrinkage.

[0014] On the other hand, the above-mentioned vacuum ultraviolet ray irradiation can be executed at a room temperature without heating the above-mentioned organic-inorganic composite film. Therefore, since no thermal stress is applied to the nano porous thin film to be obtained, the nano porous thin film can be obtained easily without generating the destruction or peel off as mentioned above or damaging the quartz oscillator. However, the above-mentioned vacuum ultraviolet ray irradiation can be executed also in an appropriate heated atmosphere as long as destruction or peel off derived from the thermal stress of the nano porous thin film as mentioned above is not generated and the thermal damage to the quartz oscillator is not generated. For example, it can be carried out at a temperature of for example 100°C or lower, preferably 50°C or lower.

[0015] That is, even in the case the environmental temperature is changed by the external factors, or the like, the nano porous thin film can be obtained easily by decomposing and eliminating the above-mentioned organic substance comprising the above-mentioned organic-inorganic composite film by the vacuum ultraviolet ray irradiation without generating the destruction, the peel off or the like derived from the thermal stress.

[0016] As mentioned above, the above-mentioned nano porous thin film should comprise a material sensitive only to the substance according to the kind of the substance to be detected. For example, in the case of detecting the steam amount, that is, in the case the chemical sensor of the present invention is sued as a humidity sensor, the above-mentioned nano porous thin film is made of for example a silica. Such a nano porous thin film formed of silica can be formed easily by providing for example an olefin oxide copolymer such as a polyethylene oxide-polypropylene oxide copolymer as the above-mentioned block copolymer, and an alkoxy silane such as a tetraethoxy silane as the above-mentioned oxide precursor according to the production method using the vacuum ultraviolet ray as mentioned above.

[0017] Moreover, instead of providing the nano porous thin film itself with the material sensitive to a predetermined substance, the chemical modification can be carried out inside the pores of the above-mentioned nano porous thin film so as to adhere a functional group sensitive to the above-mentioned predetermined substance in the above-mentioned pores for covering.

[0018] The nano porous thin film can be formed only by the easy steps of spin casting of a solution mixture of a block copolymer of a hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer, and an oxide precursor, and the vacuum ultraviolet ray irradiation. Due to the easiness of the steps, the above-mentioned block copolymer has the conditions of comprising a hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer, or the like posed so that the kind thereof is limited. As a result, the kind of the material comprising the nano porous thin film is limited as well so that the kind of the substance to be detected is limited as well.

[0019] On the other hand, according to the chemical sensor of the present invention, the actual substance detection is carried out by chemically reacting and adsorbing the above-mentioned substance with the inner surface of the pores comprising the nano porous thin film. Therefore, inherently, the kind of the material comprising the inner surface of the above-mentioned pores is at issue. Therefore, as mentioned above, by chemically modifying the inside of the pores of the above-mentioned nano porous thin film, the range of the selection of the material comprising the inner surface of the above-mentioned pores can be enlarged. As a result, a wide range of the substances can be detected.

[0020] In particular, in the case the above-mentioned nano porous thin film is made of a silica, the chemical modification is carried out by applying the silane coupling process to the inner surface of the above-mentioned nano porous thin film. In this case, the silane coupling agent to be used is easily reacted with a hydroxyl group in the inner surface of the pores of the above-mentioned nano porous thin film. As a result, the functional group

**sensitive to the substance to be detected can be adhered onto the inner surface of the above-mentioned pores.**

**[0021] In the case a nano porous thin film made of a silica is produced by a high temperature process of 300°C or higher from the organic-inorganic composite film, the hydroxyl group is desorbed from the above-mentioned nano porous thin film so that it can hardly remain on the inner surface of the pores. Therefore, in this case, as mentioned above, it is preferable to produce a nano porous thin film by irradiating a vacuum ultraviolet ray at a temperature of 100°C or lower, preferably 50°C or lower without desorption of the hydroxyl group.**

**[0022] In particular, an amino group is easily reacted with a NO<sub>x</sub> gas, a SO<sub>x</sub> gas, or the like. Therefore, by covering the inner surface of the pores of the nano porous thin film made of a silica with an amino group by the silane coupling process, the amino group and the NO<sub>x</sub> gas or the SO<sub>x</sub> gas can be reacted and adsorbed on the inner surface of the above-mentioned pores so that a gas sensor for the pollutant gas can be provided.**

**[0023]**

**[Example] Hereinafter, the present invention will be explained with reference to a specific example.**

**[0024] (Production of a chemical sensor) First, a solution mixture was prepared by mixing a block copolymer (molecular weight 5,800) comprising 3 blocks of a polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide, a tetraethoxy silane, a hydrochloric acid, and water by a 0.017:1:6:167 molar ratio. Subsequently, a polymer-silica composite film was formed by a 0.1 μm thickness on a quartz oscillator by a spin casting method with the solution mixture.**

**[0025] The polymer-silica composite film comprises rod like micelles formed with polyethylene oxides as the hydrophilic polymers arranged regularly outside polypropylene oxides as the hydrophobic polymers comprising the above-mentioned block copolymer, and a silica surrounding the same as a matrix.**

[0026] Subsequently, with the above-mentioned polymer-silica composite film placed in a vacuum container, the inside of the container was exhausted to 10 Pa. Then, a vacuum ultraviolet ray of a  $10 \text{ mW/cm}^2$  intensity and a 172 nm wavelength was introduced from an excimer lamp into the above-mentioned vacuum container through an ultraviolet ray introducing window provided in the above-mentioned vacuum container so as to be directed to the above-mentioned polymer-silica composite film for 3 hours. As a result, the organic substances in the above-mentioned polymer-silica composite film were decomposed photo chemically so as to obtain a nano porous thin film having nm order pores and produce a chemical sensor.

[0027] (Evaluation of the chemical sensor) FIG. 2 is a graph showing the mass change response in the case of using the chemical sensor obtained as mentioned above as a humidity sensor. FIG. 2 shows the case with the environmental humidity changed from 12% ? 9% ? 12%. In the figure, (a) shows the mass change response of the chemical sensor obtained in the above-mentioned example. In the figure, (b), (c) and (d) show the mass change responses of a chemical sensor with a polymer-silica composite film before the vacuum ultraviolet ray irradiation formed on a quartz oscillator, a chemical sensor obtained by forming a sputtering silica film on a quartz oscillator and a chemical sensor comprising only a quartz oscillator, respectively for reference.

[0028] As it is apparent from FIG. 2, the chemical sensor obtained by the example responds to the environmental humidity change at a high speed with a high sensitivity. On the other hand, according to the chemical sensor having a polymer-silica composite film and the chemical sensor having a sputtering silica film, the response speed and the sensitivity are both deteriorated. Furthermore, it is learned that the quartz oscillator by itself does not function as a sensor.

[0029] FIG. 3 is a graph for comparison of the responses of the chemical sensor obtained in the example and a commercially available hygrometer to the environmental humidity. In FIG. 3, the response of the chemical sensor obtained in the example was measured by

**the frequency change of the quartz oscillator, and the response of the commercially available hygrometer was measured by directly measuring the humidity. As it is apparent from FIG. 3, the chemical sensor obtained in this example has a sufficiently high response compared with the commercially available hygrometer, and it is learned that it shows a response higher than that of the commercially available hygrometer in the change from the high humidity to the lower humidity shown by A in the figure.**

**[0030] The present invention has been explained so far based on the embodiments of the invention with reference to the specific examples, however, the present invention is not limited to the above-mentioned contents, and any modification or change can be executed without departing from the scope of the present invention.**

**[0031]**

**[Effects of the Invention] As heretofore explained, according to the present invention, a novel chemical sensor having a small size, a light weight and a high sensitivity can be provided.**

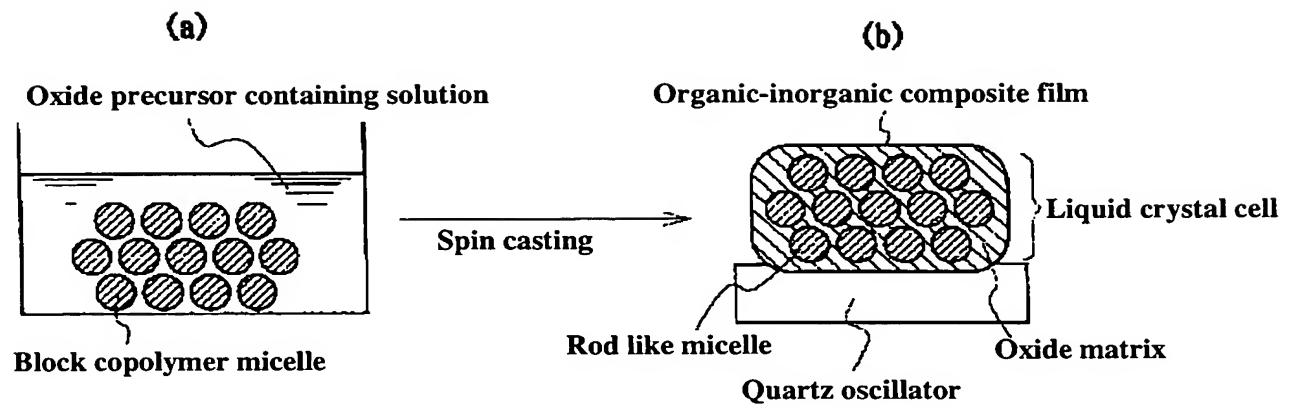
**[Brief Description of the Drawings]**

**[FIG. 1] A schematic diagram for explaining the production steps of a nano porous thin film comprising a chemical sensor of the present invention.**

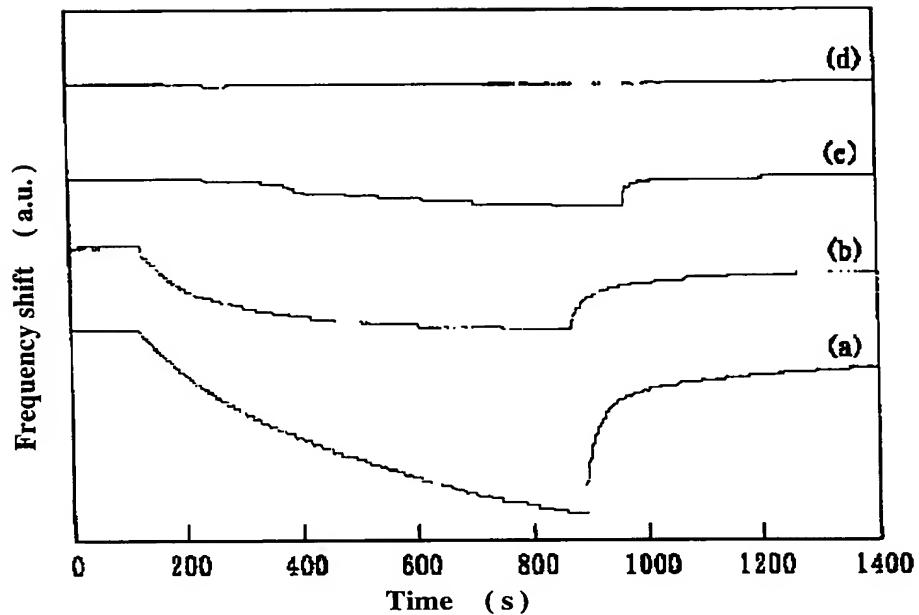
**[FIG. 2] A graph showing the mass change response in the case of using a chemical sensor of the present invention as a humidity sensor.**

**[FIG. 3] A graph for comparison of the responses to the environmental humidity change of the above-mentioned chemical sensor and a commercially available hygrometer in the case of using the chemical sensor of the present invention as a humidity sensor.**

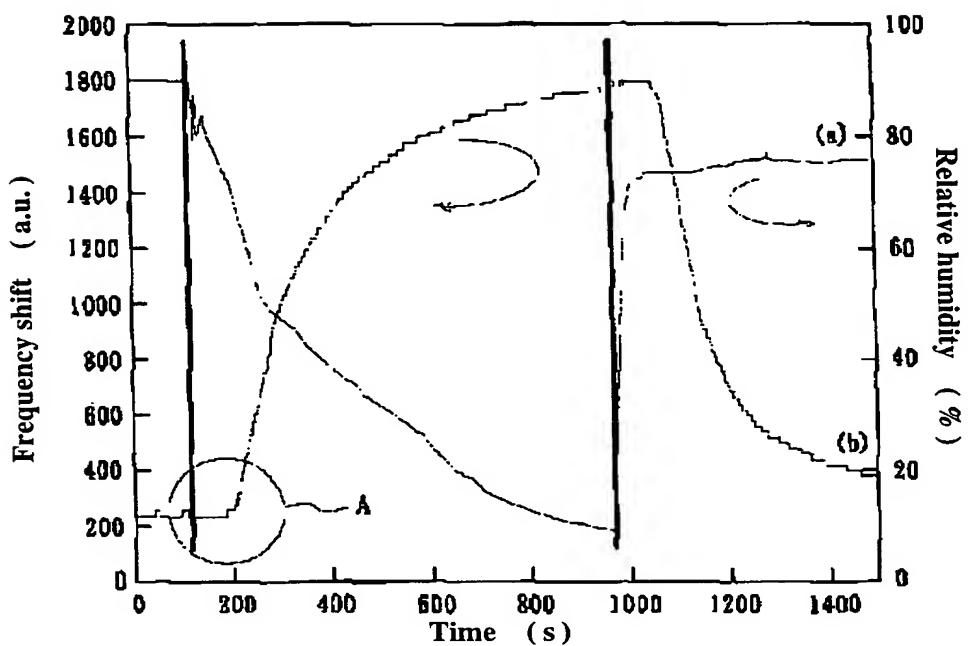
F i g . 1



F i g . 2



F i g . 3



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-121329

(P2003-121329A)

(43)公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 1 N 5/02

識別記号

F I

G 0 1 N 5/02

マークコード(参考)

A

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-320555(P2001-320555)

(22)出願日 平成13年10月18日 (2001.10.18)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年9月7日  
社団法人表面技術協会発行の「第104回講演大会 講演  
要旨集」に発表

(71)出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

(72)発明者 杉村 博之

愛知県名古屋市北区名城3-1 名城住宅  
9-609

(72)発明者 高井 治

愛知県名古屋市千種区鹿子殿16-4-35

(74)代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

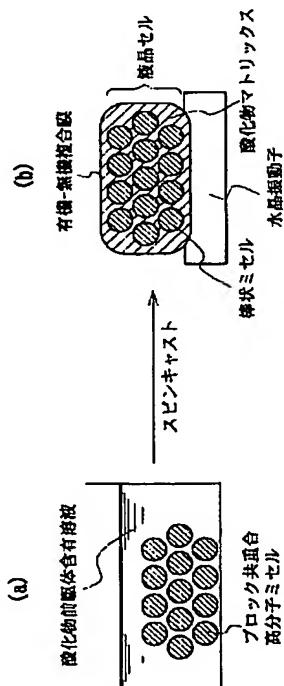
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学センサ、及び化学センサの製造方法

(57)【要約】

【課題】 小型で軽量かつ高感度な、新規な化学センサを提供する。

【解決手段】 ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイドの3ブロックからなるブロック共重合体と、テトラエトキシシランとの混合溶液を調整した後、この混合溶液をスピニキャスト法により水晶振動子上に塗布することにより、高分子シリカ複合膜を作製する。次いで、この複合膜に対して真空紫外光を照射し、前記複合膜の有機物を光分解除去して、表面に貫通したn mオーダの細孔を有するナノポーラス薄膜を作製し、目的とする化学センサを得る。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 水晶振動子と、この水晶振動子上においてナノポーラス薄膜とを具えることを特徴とする、化学センサ。

**【請求項2】** 前記ナノポーラス薄膜は、両親媒性有機分子と酸化物前駆体との混合溶液を、前記水晶振動子上に成膜して有機-無機複合膜を作製した後、この有機-無機複合膜に対して真空紫外光を照射することにより、前記有機-無機複合膜から有機物のみを分解除去して作製することを特徴とする、請求項1に記載の化学センサ。

**【請求項3】** 前記有機-無機複合膜は、前記両親媒性有機分子の親水性部分が、前記両親媒性有機分子の疎水性部分の外側に配列してなる棒状ミセルが規則的に配列して形成された液晶ミセルに対して、その外側に前記酸化物前駆体がマトリックス状に取り囲んで構成されることを特徴とする、請求項2に記載の化学センサ。

**【請求項4】** 前記両親媒性有機分子は、親水性高分子と疎水性高分子とのブロック共重合体であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一に記載の化学センサ。

**【請求項5】** 前記真空紫外光の照射は、100℃以下の温度で行なうことを特徴とする、請求項2～4のいずれか一に記載の化学センサ。

**【請求項6】** 前記ナノポーラス薄膜はシリカからなり、前記化学センサは湿度センサであることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一に記載の化学センサ。

**【請求項7】** 前記ブロック共重合体はオレフィン酸化物共重合体からなり、前記酸化物前駆体はアルコキシランからなることを特徴とする、請求項6に記載の化学センサ。

**【請求項8】** 前記ナノポーラス薄膜の細孔内面を化学修飾することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一に記載の化学センサ。

**【請求項9】** 前記ナノポーラス薄膜はシリカからなり、前記化学修飾は前記ナノポーラス薄膜の内面に対してシランカップリング処理を施すことによって行なうことを特徴とする、請求項8に記載の化学センサ。

**【請求項10】** 前記化学修飾によってシリカよりなる前記ナノポーラス薄膜の前記細孔内面にアミノ基を被覆し、NO<sub>x</sub>ガス又はSO<sub>x</sub>ガスに対するセンサとして機能させることを特徴とする、請求項9に記載の化学センサ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、化学センサに関し、詳しくは、湿度センサ及びガスセンサとして好適に用いることのできる化学センサに関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** ダイオキシンを含むさまざまな環境ホル

モンによる環境汚染や、建材からのホルムアルデヒドなどの化学物質放射によるシックハウス症候群が深刻な社会問題となっている。これらの問題を抜本的に解決するには、汚染源を特定し、それに対する対策を講じなければならない。そのためには、環境汚染物質の発生状況などの実態調査が必要不可欠である。

**【0003】** しかしながら、対象とする化学物質は極微量でも生体に悪影響を与える。その暴露状況を調査するためには、ppm～pptレベルの高感度な化学計測技術を必要とする。現在は、大型で高価な装置を利用していき、サンプルの前処理も含めると測定時間が長いことがネックとなっている。このため、小型で軽量かつ高感度な化学センサが開発されれば、実際に環境が汚染されている現場での化学物質のリアルタイム測定が可能となり、汚染の実態調査に大きく寄与することができる。

**【0004】** 本発明は、上述したような状況に鑑み、小型で軽量かつ高感度な、新規な化学センサを提供することを目的とする。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 上記目的を達成すべく、本発明は、水晶振動子と、この水晶振動子上においてナノポーラス薄膜とを具えることを特徴とする、化学センサに関する。

**【0006】** 本発明者らは、上記化学センサを開発するに際し、時計やコンピュータ、通信機器などの電子回路に利用されている水晶振動子に着目した。この水晶振動子は、その表面に物質が付着すると、付着した質量に応じて発振周波数が減少するため、極微量、ナノグラムレベルの質量変化を計測する手段として好適に用いることができる。

**【0007】** また、ナノポーラス薄膜は、その表面に貫通したnmオーダーの多数の細孔を有しているため、極めて大きな比表面積を有する。したがって、前記ナノポーラス薄膜を所定の検出すべき物質に対してのみ感応性を示す材料から構成することにより、前記物質に対する吸着量が増大し、前記物質が極めて微量しか存在しない場合においても、前記物質を十分な感度で検出することができる。したがって、本発明により、小型で軽量かつ高感度な化学センサを提供することができる。

**【0008】**

**【発明の実施の形態】** 以下、本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。本発明の化学センサにおいては、水晶振動子上にナノポーラス薄膜を有することが必要である。このナノポーラス薄膜は、例えば、以下のようにして作製することができる。

**【0009】** 図1は、前記ナノポーラス薄膜の作製工程を説明するための概念図である。最初に、図1(a)に示すように、親水性高分子及び疎水性高分子のブロック共重合体と酸化物前駆体とを、例えば、酸性溶液中に溶

解させて、これらブロック共重合体と酸化物前駆体とから構成される混合溶液を作製する。次いで、この混合溶液を、スピニキャスト法などにより水晶振動子上に成膜する。なお、上記ブロック共重合体の代わりに、セチルトリメチルアンモニウム塩、及びポリオキシエチレン20セチルエーテルなどの両親媒性有機分子を用いることもできる。

【0010】すると、図1(b)に示すように、前記ブロック共重合体を構成する前記疎水性高分子の外側において前記親水性高分子が配列してなる、直径数nmの棒状ミセルが形成され、さらにこれらが規則的に配列されることによって形成された液晶ミセルの外側を前記酸化物前駆体がマトリックス状に取り囲んで構成される、有機一無機複合膜が形成される。

【0011】次いで、この有機一無機複合膜に対して真空紫外光を照射する。すると、前記有機一無機複合膜を構成する有機物のみが分解除去され、表面に貫通したnmオーダーの細孔を有するナノポーラス薄膜を得ることができる。前記真空紫外光の光源としては、例えばエキスマランプなどを用いることができる。そして、前記有機一無機複合膜の厚さ及び材料組成などに応じて、その強度を任意に設定する。

【0012】なお、前記有機一無機複合膜の厚さは特に限定されるものではないが、好ましくは10nm～100nmの厚さに形成する。これによって、nmオーダーの細孔を簡易かつ高密度に形成することができる。

【0013】また、前記有機一無機複合膜に対して真空紫外光を照射する代わりに、大気中において300℃以上の熱処理を施すことにより、前記有機一無機複合膜中の有機物を燃焼させて除去することもできる。しかしながら、このような高温処理では、前記有機一無機複合膜を支持する水晶振動子がダメージを受けてしまう場合がある。さらには、前記有機一無機複合膜の体積収縮が大きくなり、最終的に得たナノポーラス薄膜が前記体積収縮に起因した熱応力によって、破壊又は剥離してしまう場合がある。

【0014】これに対して、上述したような真空紫外光の照射は、前記有機一無機複合膜を加熱することなく、室温において実施することができる。したがって、得られるナノポーラス薄膜には何ら熱応力が付加されないため、上述したような破壊及び剥離を生じることなく、あるいは水晶振動子へ何らダメージを与えることなく、ナノポーラス薄膜を簡易に得ることができる。但し、前記真空紫外光の照射は、上述したようなナノポーラス薄膜の熱応力に起因した破壊や剥離が生じず、水晶振動子への熱ダメージが生じない限りにおいて、適当な加熱雰囲気において行なうこともできる。例えば、100℃以下、好ましくは50℃以下の温度で行なうことができる。

【0015】すなわち、外的要因などによって環境温度

が変化した場合においても、熱応力に起因した破壊や剥離などを生じることなく、真空紫外光の照射によって前記有機一無機複合膜を構成する前記有機物を分解除去することにより、ナノポーラス薄膜を簡易に得ることができる。

【0016】上述したように、前記ナノポーラス薄膜は、検出すべき物質の種類に応じ、その物質にのみ感応する材料から構成することが必要である。例えば、水蒸気量を検出する場合、すなわち、本発明の化学センサを湿度センサとして使用する場合は、前記ナノポーラス薄膜を例えればシリカから構成する。このようなシリカからなるナノポーラス薄膜は、例えば、前記ブロック共重合体を、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド共重合体などのオレフィン酸化物共重合体から構成し、前記酸化物前駆体を、テトラエトキシシランなどのアルコキシシランから構成し、上述したような真空紫外光を用いた作製方法に従うことによって簡易に形成することができる。

【0017】また、ナノポーラス薄膜自体を所定の物質に感応する材料から構成する代わりに、前記ナノポーラス薄膜の細孔内に化学修飾を行ない、前記細孔内に前記所定の物質に感応する官能基を付着させて被覆することもできる。

【0018】ナノポーラス薄膜は、親水性高分子及び疎水性高分子のブロック共重合体と酸化物前駆体との混合溶液からスピニキャスト及び真空紫外光照射という簡単な工程を経るのみで形成されるが、この工程の簡易さゆえに前記ブロック共重合体は、親水性高分子及疎水性高分子などから構成されるなどの要件が課され、その種類が限定されてしまう。その結果、ナノポーラス薄膜を構成する材料の種類も限定され、検出できる物質の種類も限定されてしまう。

【0019】一方、本発明の化学センサにおいて、実際の物質の検出は、前記物質をナノポーラス薄膜を構成する細孔の内面と化学的に反応させ吸着させることによって行なう。したがって、本来的には前記細孔の内面を構成する材料の種類が問題となる。このため、上述したように前記ナノポーラス薄膜の細孔内に化学修飾を行なうようにすれば、前記細孔の内面を構成する材料の選択範囲を増大させることができ、この結果、広範な物質の検出を可能とすることができる。

【0020】特に、前記ナノポーラス薄膜がシリカから構成される場合は、前記ナノポーラス薄膜の内面に対してシランカップリング処理を施すことにより化学修飾を行なう。この場合においては、使用するシランカップリング剤が前記ナノポーラス薄膜の細孔内面の水酸基と簡易に反応し、この結果、前記細孔内面に検出すべき物質に感応する官能基を付着させることができる。

【0021】なお、有機一無機複合膜から300℃以上の高温処理を経てシリカよりなるナノポーラス薄膜を作

製した場合において、水酸基は前記ナノポーラス薄膜より離脱してしまい、その細孔内面にはほとんど残らなくなる。したがって、この場合においては、上述したように、水酸基が離脱しない100℃以下、好ましくは50℃以下の温度で、真空紫外光を照射させることにより、ナノポーラス薄膜を作製することが好ましい。

【0022】特に、アミノ基は、NO<sub>x</sub>ガスやSO<sub>x</sub>ガスなどと容易に反応する。したがって、シランカップリング処理によって、シリカからなるナノポーラス薄膜の細孔内面にアミノ基を被覆することにより、前記細孔内面でアミノ基とNO<sub>x</sub>ガスやSO<sub>x</sub>ガスとを反応させて吸着させることができ、これらの汚染ガスに対するガスセンサを構成することができる。

#### 【0023】

【実施例】以下、本発明を具体例に基づいて説明する。

【0024】（化学センサの作製）最初に、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド-ポリエチレンオキサイドの3ブロックからなるブロック共重合体（分子量5800）、テトラエトキシシラン、塩酸、及び水をモル比で0.017:1:6:167の割合で混合し、混合溶液を調整した。次いで、この混合溶液からスピニキャスト法によって水晶振動子上に、高分子-シリカ複合膜を厚さ0.1μmに形成した。

【0025】なお、この高分子-シリカ複合膜においては、前記ブロック共重合体の疎水性高分子であるポリプロピレンオキサイドの外側において親水性高分子であるポリエチレンオキサイドが配列してなる棒状ミセルが規則的に配列して形成された液晶ミセルに対して、その外側にシリカがマトリックス状に取り囲んで構成されている。

【0026】次いで、前記高分子-シリカ複合膜を真空容器内の配置し、この容器内を10Paまで排気した。次いで、エキシマランプより強度10mW/cm<sup>2</sup>、波長172nmの真空紫外光を前記真空容器に設けた紫外光導入窓より前記真空容器内に導入し、前記高分子-シリカ複合膜に3時間照射させた。その結果、前記高分子-シリカ複合膜中の有機物は光化学的に分解され、nmオーダの細孔を有するナノポーラス薄膜を得、化学センサを作製した。

【0027】（化学センサの評価）図2は、上記のようにして得た化学センサを湿度センサとして用いた場合の質量変化応答を示すグラフである。なお、図2においては、環境湿度を12%→90%→12%と変化させた場

合について示している。図中(a)は上記実施例で得た化学センサの質量変化応答性を示す。なお、図中(b)、(c)、及び(d)は、それぞれ真空紫外光を照射する以前の高分子-シリカ複合膜が水晶振動子上に形成された化学センサ、スパッタリングシリカ膜を水晶振動子上に形成することにより得た化学センサ、及び水晶振動子のみより構成される化学センサの質量変化応答性を、参考として示したものである。

【0028】図2から明らかなように、本実施例により得た化学センサは、環境湿度の変化に対して高速かつ高感度に応答していることが分かる。一方、高分子-シリカ複合膜を有する化学センサ及びスパッタリングシリカ膜を有する化学センサにおいては、応答速度及び感度ともに劣化していることが分かる。さらに、水晶振動子のみではセンサとして機能しないことが分かる。

【0029】図3は、本実施例で得た化学センサ及び市販の湿度計の、環境湿度変化に対する応答性を比較したグラフである。なお、図3において、本実施例で得た化学センサの応答性は水晶振動子の周波数変化で計測し、市販の湿度計の応答性は直接的に湿度を計測することにより実施した。図3から明らかなように、本実施例で得た化学センサは市販の湿度センサと比較して十分に高い応答性を示し、特に図中Aで示す高湿度から低湿度への変化においては、市販の湿度計よりも高い応答性を示すことが分かる。

【0030】以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

#### 【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、小型で軽量かつ高感度な、新規な化学センサを提供することができる。

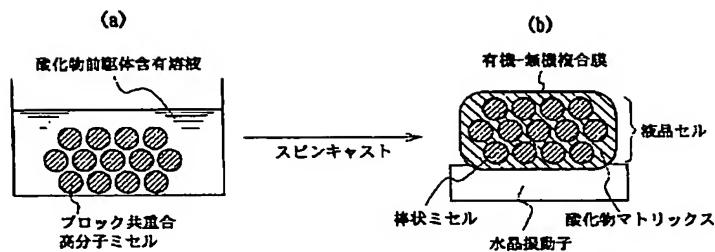
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の化学センサを構成するナノポーラス薄膜の作製工程を説明するための概念図である。

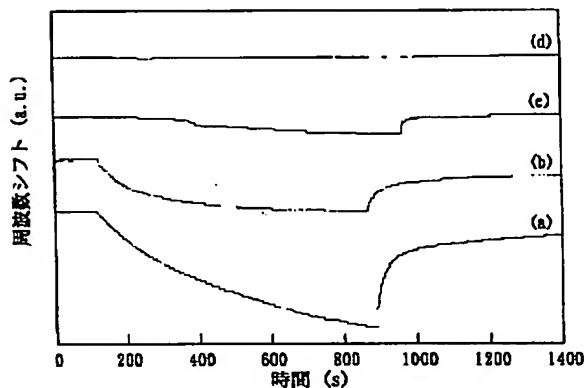
【図2】 本発明の化学センサを湿度センサとして用いた場合の質量変化応答を示すグラフである。

【図3】 本発明の化学センサを湿度センサとして用いた場合における、前記化学センサと市販の湿度計との、環境湿度変化に対する応答性を比較したグラフである。

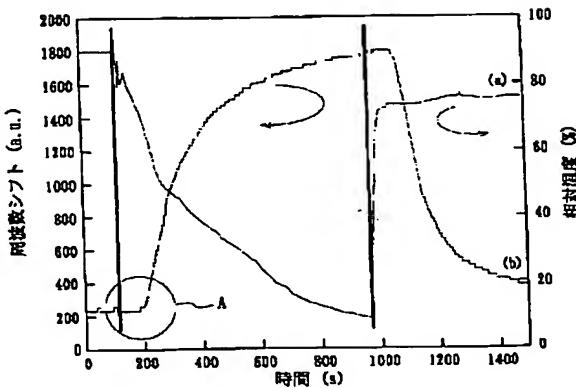
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(72) 発明者 金 圭寧

愛知県名古屋市名東区一社 2-17 スカイ  
パーク一社403号

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**